# 明細書

# 赤外線検出装置およびその製造方法

# 5 技術分野

. 本発明は、赤外線検出装置およびその製造方法に関し、特に、赤外線検出素子の 温度感度を向上させる技術に関する。

# 10 背景技術

15

20

25

近年、小型で安価な赤外線撮影装置として抵抗ボロメータ型赤外線撮影装置の需要が拡大の一途を辿っている。抵抗ボロメータ型赤外線撮影装置は、温度によって 電気抵抗が変化する感熱抵抗体を撮像素子とする。

図7は、抵抗ボロメータ型赤外線撮影装置の一画素を構成する赤外線検出器の回路構成を例示する図である。図7に示されるように、赤外線検出器6は、トランジスタ62と感熱抵抗素子63とを備えている。感熱抵抗素子63の一方の電極はトランジスタ62のソース電極に接続され、他方の電極はセルプレート線64に接続されている。また、トランジスタ62のドレイン電極はビット線60に接続され、ゲート電極はワード線61に接続されている。

図8は、赤外線検出器6のデバイス構造を例示する断面図である。図8に示されるように、赤外線検出器6はスタック構造をとっている。感熱抵抗素子63は、感熱抵抗体71を電極70、72で挟んだ三層構造となっている。電極72はコンタクトプラグ73を介してトランジスタ62のソース電極74に接続されており、電極70はセルプレート線64に接続されている。トランジスタ62のドレイン電極75はコンタクトプラグ77を介してビット線60に接続されており、ゲート電極76はワード線61(不図示。)に接続されている。

このような構造の感熱抵抗素子63を形成する方法に関しては、例えば、特開2002-284529号公報に以下のような方法が開示されている。図9は、感熱

抵抗素子63を形成する方法を示す断面図である。図9(a)に示されるように、シリコン基板82上に絶縁層81が形成されてなる支持基板8上に、電極72、感熱抵抗体71、電極70が積層された後、最上層にレジストマスク80が形成される。次に、レジストマスク80をエッチマスクとして、例えば、プラズマエッチング法により、図9(b)の形状とされる。

# 発明の開示

5

10

15

20

25

しかしながら、プラズマエッチング法を用いると、反応性ラジカルなど多量の活性種によって感熱抵抗体の切断面は勿論、内部にまで損傷が広がり、損傷領域83が形成される。このような損傷領域83は感熱抵抗体としの機能を有せず、感熱抵抗素子63の実効面積を減少させる。すなわち、損傷領域83は、感熱抵抗素子63の側壁から内部へ数十ナノメートルから数百ナノメートルにまで及び、感熱抵抗素子の面積が  $1\mu m^2$ を下回る場合には、感熱抵抗素子63の実効面積の減少による影響が無視できなくなる。

このような損傷領域83を低減するためには、例えば、感熱抵抗素子63の形成後に回復アニール処理を施す方法がある。しかしながら、この回復アニール処理によっては、損傷領域83を完全に消失させることはできない。

また、回復アニール処理では、感熱抵抗体の結晶化温度とほぼ同等の温度が加えられるので、感熱抵抗素子を多層に積層した場合は各層毎に回復アニール処理が必要となり、各層間の配線の熱劣化などを招くという問題もある。

また、従来技術では、単層の電極72の上前面にスパッタ法やゾルーゲル法によって感熱抵抗体71が形成されるので、感熱抵抗体3の多結晶化を避けることができない。感熱抵抗体3が多結晶化すると、その結晶粒界に起因する抵抗が発生してしまい、感熱抵抗体の温度変化に起因する抵抗変化が分かり難くなる。

以上のような理由によって、従来、温度感度の良い感熱抵抗体を得ることが困難であった。

本発明は、上述のような問題に鑑みて為されたものであって、感熱抵抗素子の温 度感度を向上させた抵抗ボロメータ型赤外線検出器並びにその製造方法を提供する ことを目的とする。

5

10

15

20

. 25

上記の目的を達成するために本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、感熱抵抗 体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器の製造方法であって、 基板上に電極を所定の形状に形成する電極形成ステップと、前記電極上に感熱抵抗 体を成長させる成長ステップとを含むことを特徴とする。

このようにすれば、予め整形された電極上に感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させるので、成長後にエッチング等によって再度、整形する必要がない。従って、感熱抵抗体の損傷領域をほぼ無くすことができるので、感熱抵抗素子の温度感度を向上させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、温度に応じて抵抗が変化する感 熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器の製造方法であって、半導体基板上に電極を形成する電極形成ステップと、前記電極上に薄膜を形成する薄膜形成ステップと、前記薄膜の一部を除去して前記電極を露出させる薄膜除去ステップと、露出された電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップとを含むことを特徴とする。

このようにすれば、電極上の所定位置にのみ感熱抵抗体を選択的に成長させることができるので、やはり成長後にエッチング等によって再度、整形する必要がない。 従って、感熱抵抗体の損傷領域をほぼ無くすことができるので、感熱抵抗素子の温 度感度を向上させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記成長ステップは、気相成長法によって感熱抵抗体を選択的に成長させることを特徴とする。例えば、前記気相成長法は、有機金属化学気相堆積法であるとしても良い。このようにすれば、感熱抵抗体の形成工程における感熱抵抗体の自己選択性を向上させることができる。

また、前記成長ステップは、前記感熱抵抗体の材料をガス化して原料ガスとする ガス化ステップと、前記原料ガスをイオンクラスター化するイオンクラスター化ス テップと、前記電極を所定の電位として電界を発生させ、前記イオンクラスター化 した原料ガスを前記電極上に捕集する捕集ステップと、前記電極を所定の温度に加 熱して、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記電極上に凝集させて、感熱抵 抗体を成長させる凝集ステップとを含むとしても良い。このようにすれば、感熱抵

10

15

20

25

抗体を選択的に成長させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記成長ステップは、液相成長法によって感熱抵抗体を選択的に成長させることを特徴とする。例えば、前記液相成長法は、電気泳動法であるとしても良い。このようにすれば、感熱抵抗体の形成工程における感熱抵抗体の自己選択性を向上させることができる。

また、前記成長ステップは、前記感熱抵抗体の材料をコロイド粒子とするコロイド化ステップと、前記コロイド粒子の懸濁液を生成する懸濁液生成ステップと、前記半導体基板を前記懸濁液に浸漬した状態で、前記電極に所定の電圧を印加して電界を発生させる電界発生ステップと、前記コロイド粒子を前記電界の作用により前記電極上に凝集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含むとしても良い。このようにしても、感熱抵抗体を選択的に成長させることができる。

また、以上のようにすれば、任意の形状の電極上に自己整合的に感熱抵抗体を形成することができる。従って、感熱抵抗体材料の形成・加工工程を削減して、赤外線検出器の製造コストを削減することができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感熱抵抗体の結晶格子定数と略同一であることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体を単結晶とすることができるので、赤外線検出器の感度を向上させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有する金属酸化物が添加されてなる材料であることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体の感度を向上させることができ、且つ、感熱抵抗体が有効に赤外線を検出することができる温度範囲を拡大することができる。更に、赤外線検出器を使用できる温度範囲も拡大することができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記薄膜は絶縁膜であることを 特徴とする。このようにすれば、前記薄膜をそのまま層間絶縁膜として用いること ができる。

また、本発明に係る赤外線検出器の製造方法は、前記感熱抵抗体は単結晶である

10

15

20

.25

ことを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体中に結晶粒界が生じないので、 結晶粒界による抵抗も生じない。従って、感熱抵抗体全体としての抵抗に対する温 度変化に起因する抵抗変化の寄与の割合を大きくすることができるので、赤外線検 出器の感度を向上させることができる。また、赤外線検出器の感度が最大化する方 位へ感熱抵抗体の結晶方位を向けることができる。

また、上記の目的を達成するために本発明に係る赤外線検出器は、温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器であって、半導体基板上に電極を所定の形状に形成する電極形成ステップと、前記電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップとを含む製造方法によって製造されることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体を成長させた後にエッチング等によって整形する必要がないので、感熱抵抗体の損傷領域をほぼ無くすことができる。従って、感熱抵抗素子の温度感度を向上させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器は、温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が 電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器であって、半導体基板上に 電極を形成する電極形成ステップと、前記電極上に薄膜を形成する薄膜形成ステッ プと、前記薄膜の一部を除去して前記電極を露出させる薄膜除去ステップと、前記 電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップとを含む製造方法によって製造され ることを特徴とする。このようにしても、、感熱抵抗体を成長させた後にエッチング 等によって整形する必要がなく、感熱抵抗体の損傷領域をほぼ無くせるので、感熱 抵抗素子の温度感度を向上させることができる。

感熱抵抗体を成長させるには、例えば、前記成長ステップは、気相成長法によって感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させるとすれば良い。具体的には、前記気相成長法は、有機金属化学気相堆積法であるとすれば好適である。また、 前記成長ステップは、前記感熱抵抗体の材料をガス化して原料ガスとするガス化ステップと、前記原料ガスをイオンクラスター化するイオンクラスター化ステップと、前記電極を所定の電位として電界を発生させ、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記電極上に捕集する捕集ステップと、前記電極を所定の温度に加熱して、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記電極上に頻集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含むとしても良い。

10

15

20

25

また、前記成長ステップは、液相成長法によって感熱抵抗体を選択的に成長させるとしても良い。具体的には、前記液相成長法は、電気泳動法であるとすれば好適である。また、前記成長ステップは、前記感熱抵抗体の材料をコロイド粒子とするコロイド化ステップと、前記コロイド粒子の懸濁液を生成する懸濁液生成ステップと、前記半導体基板を前記懸濁液に浸漬した状態で、前記電極に所定の電圧を印加して電界を発生させる電界発生ステップと、前記コロイド粒子を前記電界の作用により前記電極上に凝集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含むとしても良い。

また、本発明に係る赤外線検出器は、前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感熱抵抗体の結晶格子定数と略同一であることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体を単結晶とすることができるので、赤外線検出器の感度を向上させることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器は、前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有する金属酸化物が添加されてなることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体の感度を向上させることができ、且つ、感熱抵抗体が有効に赤外線を検出することができる温度範囲を拡大することができる。更に、赤外線検出器を使用できる温度範囲も拡大することができる。

また、本発明に係る赤外線検出器は、前記薄膜は絶縁膜であることを特徴とする。 このようにすれば、前記薄膜をそのまま層間絶縁膜として用いることができる。

また、本発明に係る赤外線検出器は、前記感熱抵抗体は単結晶であることを特徴とする。このようにすれば、感熱抵抗体中に結晶粒界が生じず、結晶粒界による抵抗も生じないので、感熱抵抗体全体としての抵抗に対する温度変化に起因する抵抗変化の寄与の割合を大きくでき、赤外線検出器の感度を向上させることができる。また、赤外線検出器の温度分解能が最大化する方位へ感熱抵抗体の結晶方位を向けることができる。

また、本発明によれば、赤外線検出器の画素の配置密度を高めて、赤外線検出器を小型化することができる。

#### 図面の簡単な説明

5

10

.25

図1 は、本発明の第1の実施の形態に係る赤外線撮像素子のデバイス構造を示す 断面図である。

図2は、本発明の第1の実施の形態に係る感熱抵抗素子10の製造方法を示す図である。

図3は、本発明の第2の実施の形態に係る感熱抵抗素子10の製造方法(前半部分)を示す図である。

図4は、本発明の第2の実施の形態に係る感熱抵抗体をイオンクラスター法により成長させる方法を示す図である。

図5は、本発明の第2の実施の形態に係る感熱抵抗素子10の製造方法(後半部分)を示す図である。

図6は、本発明の第3の実施の形態に係る感熱抵抗体を電気泳動法により成長させる方法を示す図である。

25 図7は、従来技術に係る抵抗ボロメータ型赤外線撮影装置の一画素を構成する赤 外線検 出器の回路構成を例示する図である。

図8は、赤外線検出器6のデバイス構造を例示する断面図である。

図9は、感熱抵抗素子63を形成する方法を示す断面図である。

# 20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る赤外線検出器及びその製造方法の実施の形態について、赤外線撮像機を例にとり、特にそれを構成する赤外線検出器に注目して、図面を参照しながら説明する。

#### 「1】 第1の実施の形態

本実施の形態に係る赤外線撮像機は、シリコン基板上に感熱抵抗素子を1次元又は2次元のアレイ状の配列した赤外線撮像素子を備えている。

#### [1-1] デバイス構造

図1は、本実施の形態に係る赤外線撮像素子のデイバス構造の一部を示す断面図

である。図1に示されるように、赤外線撮像素子1は、シリコン基板112上に絶縁層111が形成されてなる半導体素子であって、感熱抵抗素子10とトランジスタ11との組を一画素として、この組がアレイ状に配列されている。

感熱抵抗素子10は、セルプレート線100と電極102との間に感熱抵抗体101が自己整合的に形成された構造となっている。また、トランジスタ11はソース電極104、ドレイン電極105及びゲート電極108を備えている。感熱抵抗素子10の電極102とソース電極104とはコンタクトプラグ103を介して接続されている。ドレイン電極105はコンタクトプラグ106を介してビット線107に接続されている。また、ゲート電極108は不図示のワード線に接続されている。

5

10

15

20

25

感熱抵抗素子10は絶縁層110に覆われている。更に、セルプレート線100 は、絶縁層109に覆われている。

感熱抵抗体101には、例えば、一般式 $A_{1-x}B_xMn_zO_w$ や一般式 $A_{1-x}(B_1-yC_y)_xMn_zO_w$ で表わされる金属酸化物材料を用いれば良い。ここで、Aは、ランタン(La)、ネオジム(Nd)、セリウム(Ce)、或いはプラセオジム(Pr)等の希土類金属、又はバナジウム(V)等のV族の元素である。B及びCはカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、或いはバリウム(Ba)等のアルカリ土類金属等である。また、x、y、z及びwは化学組成比を表わし、値として0をとり得る。

また、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有する金属酸化物であって、チタン酸化物やニッケル酸化物を感熱抵抗体材料として用いても良い。

また、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト(perovskite)構造を有する金属酸化物が添加されてなる材料を感熱抵抗体に用いても良い。この場合において、前記金属酸化物として、マンガン酸化物、チタン酸化物、アルミニウム酸化物、ガリウム酸化物或いはコバルト酸化物を用いるのが好適である。このような強相関電子系材料を用いれば、感熱抵抗体の感度を向上させることができると共に、感熱抵抗体が有効に赤外線を検出することができる温度範囲を拡大することができる。また、

10

15

20

. 25

赤外線検出器を使用することができる温度範囲を拡大することもできる。

#### [1-2] 製造方法

次に、本実施の形態に係る赤外線撮像機の、特に感熱抵抗素子10の製造方法について説明する。本発明に係る感熱抵抗素子の製造方法は、感熱抵抗体を単結晶として電極上に選択的に成長させることを特徴としている。そのような製造方法の一例として、本実施の形態においてはイオンクラスター化を用いた製造方法について述べる。

図2は、感熱抵抗素子10の製造方法を示す図である。図2(a)に示されるように、感熱抵抗素子10を形成するに際して、先ず、シリコン基板112上に形成された絶縁膜111上に電極102が形成される。なお、図示しないが、この時点で、前記トランジスタ11は既に形成されている。

さて、この状態で、シリコン基板20を反応槽内の加熱装置(図示省略。)上に載置し、電気的に接地した後、原料ガス2を供給する。

この原料ガス50は、有機金属化学気相堆積(MOCVD: Metal Organic Chemcal Vapor Deposition)に用いる原料ガスであって、有機金属分子をガス化した後、コロナ放電路(図示省略。)を通過させて電離させ、正に帯電したイオンクラスターとしたものである。なお、原料ガス2の生成に際しては、コロナ放電路以外のイオン化装置を用いるとしても良い。

このようにイオンクラスター化したガスはエネルギー的に不安定であるため、電子を受け取って安定化する傾向にある。本実施の形態においても、原料ガス2は、接地電位にある電極102から電子を受け取って安定化し、熱分解され、電極102上に選択的に感熱抵抗体101が成長する。すなわち、イオンクラスター化した原料ガス2は電極102の上に自己組織化する。言い換えると、同種の分子またはクラスター間の化学的親和力によって自己整合的に凝集する。

さて、この場合において、電極102の表面方向の結晶格子定数を感熱抵抗体101の結晶格子定数とほぼ同等になるように選べば、電極102上で感熱抵抗体101がエピタキシャルに単結晶成長する。特に、感熱抵抗体101の大きな感度を発現する結晶方位を電極102の表面に垂直方向に揃えて、感熱抵抗体101を単結晶成長させれば好適である。

WO 2005/078400 PCT/JP2004/001706

なお、絶縁層111の上で電極102に覆われていない部分には、原料ガス2は 凝集せず、熱分解もしない。したがって、図2(b)に示すように、電極102上 にのみ感熱抵抗体101が単結晶成長することになる。

この後、感熱抵抗体101を埋め尽くすように絶縁層110が形成された後、感 熱抵抗体101の上部が露出するまで絶縁層110が化学機械研磨される。そして、 感熱抵抗素子10の電極を兼ねたセルプレート線100が積層され、更に、絶縁層 109が形成されて、赤外線撮像素子1となる。

このようにして得た感熱抵抗素子10の第1の感熱抵抗体3は単結晶であり、かつその結晶方位が大きな感度を発現する方向に電界が印加されるので、従来の多結晶からなる感熱抵抗素子に比べて感度や応答が著しく向上する。

また、感熱抵抗体101は電極102上に選択的に形成されるので、従来技術とは異なって、プラズマエッチング法等を用いる必要がない。従って、損傷領域が発生せず、実効面積を拡大することができるので、大きな感度を発現させることができる。以上述べたように、本実施の形態によれば、画素毎の温度特性が著しく改善することができる。

# [1-3] 変形例

5

10

15

20

25

上記においては、専ら感熱抵抗体101の気相において選択成長させる場合について説明したが、本発明がこれに限定されないのは言うまでもなく、これに代えて次のようにしても良い。すなわち、感熱抵抗体のコロイド粒子を懸濁させたコロイド溶液中で、前記感熱抵抗体の微粒子を電気泳動させて所望の電極の上に付着させるとしても良い。

# [2] 第2の実施の形態

本実施の形態に係る赤外線撮像装置は、上記第1の実施の形態に係る赤外線撮像 装置と概ね同様の構成を備える一方、その感熱抵抗素子の製造方法に差異を有して いる。

図3は、本実施の形態に係る赤外線撮像素子の感熱抵抗素子の製造方法を示す断面図である。

図3(a)に示されるように、先ず、シリコン基板30上に導電性膜31を形成し、更に、薄膜32を形成する。薄膜32としては、例えば、シリコン酸化膜が挙

げられる。

5

10

15

20

. 25

次に、図3(b)に示されるように、薄膜32に孔33を形成して、薄膜32の 下層にある導電性膜31の表面を一部露出させる。

孔33の形状は、形成すべき感熱抵抗体の外形に合わせたものとなっている。また、孔33の開口寸法は、本装置製造工程で利用できる最小加工寸法より大きくするのが望ましい。

孔33を形成するに際しては、リソグラフィ法によるレジストマスクを転写パターンとして用い、薄膜32をエッチングしても良いし、或いは、薄膜32の孔33の部位に直接電子ビームや紫外線などのエネルギー・ビームを照射し、薄膜32の孔33の部位を変質させて除去するとしても良い。

次に、図3(c)に示されるように、孔33を埋めるように感熱抵抗体34を選択的に形成する。感熱抵抗体34の材料は、上述したように、例えば、一般式 $A_{1-x}$   $B_xMn_zO_w$ や一般式 $A_{1-x}$  ( $B_{1-y}C_y$ )  $_xMn_zO_w$ で表される金属酸化物材料を用いると良い。また、導電性膜31と感熱抵抗体34とは格子整合させることにより、感熱抵抗体34を単結晶として成長させる。

感熱抵抗体34を選択成長させるには、例えば、原料ガスをイオンクラスター化して供給すれば良い。図4は、原料ガスをイオンクラスター化して供給することにより感熱抵抗体34を選択成長させる製造方法を示す断面図である。

図4(a)に示されるように、シリコン基板30を反応槽内の加熱装置(不図示。) 上に載置し、導電性膜31を電気的に接地する。この状態で原料ガス4を供給する。

原料ガス4は、上述と同様に、有機金属化学気相堆積法で用いるガスをコロナ放 電路等に通して電離、帯電したイオンクラスターとしたガスである。

本実施の形態においては、前記反応槽内で導電性膜31を電気的に接地したシリコン基板30に対し静電的電位勾配が生じるように電界を発生させているので、イオンクラスター化した原料ガス4が孔33の中に捕集される。

更に、原料ガス4の熱分解温度近傍にまでシリコン基板30を加熱しているので、 原料ガス4が導電性膜31上で熱分解し、孔33の中で感熱抵抗体34が成長する。 図4(a)は、原料ガス4が孔33の中で熱分解され、感熱抵抗体34が成長しつ つある様子を示している。ここで、原料ガス4の孔33の底部に露出した導電性膜 31への凝集過程は、自己組織化、すなわち同種の分子またはクラスター間の化学的親和力によって自己整合的に凝集する場合を含む。

また、導電性膜31の結晶格子定数と感熱抵抗体34の結晶格子定数とをほぼ同等としているので、感熱抵抗体34は導電性膜31上でエピタキシャルに単結晶成長する。また、孔33またはその近傍を除く部分には原料ガス4は凝集しないので、当該箇所では熱分解されない。このようにして、図4(b)に示すように、孔33の底部に露出した導電性膜31上でのみ感熱抵抗体34が単結晶成長する。

5

10

15

20

25

この場合において、感熱抵抗体34は特定の結晶方位を、導電性膜31の表面に 垂直方向に揃えて単結晶成長させるとすれば、なお好適である。

また、本実施の形態では、薄膜32としてシリコン酸化膜を用いるとしたが、かかる絶縁性の材料を用いれば、これをそのまま層間絶縁膜として用いることができる。

さて、図5は、図3に引き続いて、本実施の形態に係る赤外線撮像素子の感熱抵抗素子の製造方法を示す断面図である。図5 (a) に示されるように、薄膜32と感熱抵抗体34との表面上に、導電性膜35を形成する。図から明らかなように、前工程にて、感熱抵抗体34は薄膜32とほぼ同じ高さとなるように成長させられている。

次に、図5(b)に示されるように、感熱抵抗体34の上部を覆うようにして、 レジストマスク36を形成する。このレジストマスク36は、感熱抵抗体34を含む感熱抵抗素子が備える電極であって、導電性膜31ではない方の電極の形状に合わせて形成される。

図5(c)は、レジストマスク36に覆われた部位以外の導電性膜35を除去し、 更に、レジストマスク36を除去した後の赤外線撮像素子の状態をを示している。 この後、導電性膜31、35をそれぞれ周辺半導体回路に接続することにより赤外 線撮像素子が完成する。

このようにすれば、感熱抵抗体34を単結晶とすることができる。従って、感度 低下の原因となる結晶粒界が存在しないので、感熱抵抗素子の応答を著しく改善す ることができる。

また、感熱抵抗体34は、孔33の底部に露出した導電性膜31上に選択的に形

10

15

20

. 25

成されるので、損傷領域30が少なく、材料本来の持つ大きな感度が発現できる。 これらにより、画素毎のデータの書き込み特性および読み出し特性が著しく改善される。

# [3] 第3の実施の形態

本実施の形態に係る赤外線撮像機は、前記第2の実施の形態に係る赤外線撮像機 と概ね同様の構成を備えているが、感熱抵抗体の形成の仕方において相違を有して いる。

図6は、前記第2の実施の形態における図4に対応する図面であって、原料粒子を電気泳動によって供給することにより感熱抵抗体を選択成長させる製造方法を示す模式図である。

図6においては、液相処理層50が感熱抵抗体からなるコロイド粒子を懸濁させたコロイド溶液52にて満たされており、前記図3(c)の状態にまで加工されたシリコン基板51が当該コロイド溶液52中に浸漬されている。また、当該コロイド溶液52中には、平板な電極53も浸漬されており、シリコン基板51と対向して配置される。また、シリコン基板51と電極53との間に電位差を生じさせるため、電源54によって両者に電圧を印加する。

さて、コロイド溶液52は、前記感熱抵抗体からなる粒子が単分散するように、酸性度が調整されている。また、コロイド溶液52中に拡散している前記粒子は、 予め強誘電性を発現する結晶相となるように焼成されている。従って、前記粒子は 単結晶であり、その誘電率は強い異方性を有している。

前述のように、シリコン基板51と電極53との間には電界が生じており、前記 粒子の双極子モーメントとの相互作用により、前記粒子はシリコン基板51上の導 電性膜の露出部位に選択的に引き寄せられる。この結果、感熱抵抗体は、感熱抵抗 素子の感度が最大となるような結晶方位となって、導電性膜上に選択配位される。 このようにして、導電性膜上に感熱抵抗体を成長させることができる。

その後、本実施の形態においても、上記実施の形態と同様に、前述の図5に示されるような工程を経て赤外線撮像素子を得ることができる。また、このようにして製造した感熱抵抗体は単結晶又は結晶方位の揃った単結晶粒子の集合となるので、 感熱抵抗素子の感度を最大化することができる。よって、その温度分解能は、従来

10

の多結晶からなる感熱抵抗素子のそれに比べて著しく向上する。

また、前記感熱抵抗体からなる粒子として、粒子形状の揃った粒子を使えば、感 熱抵抗素子10の加工工程を削減することができる。これにより、損傷領域を少な くして、感度を大きくすることができるので、画素毎の温度分解能が著しく改善さ れる。

特に、前記粒子の粒子径の分散度合いを表す標準偏差が粒子径の平均値以下になるようにすれば、前記粒子の配置の選択性及び感熱抵抗素子の電気的特性の均質性を著しく向上させることができる。

また、前記粒子を電気泳動させる際に、超音波等を用いてシリコン基板51に機械的な振動を与えれば、前記粒子の基板表面上での並進運動エネルギーを増大させることができるので、より選択性を高めることができる。この他、前記粒子に光線や電子線等のエネルギー・ビームを照射することによっても、前記へ威信運動エネルギーを増大させることができるので、同様の効果を得ることができる。

# 15 産業上の利用可能性

本発明は、赤外線検出装置およびその製造方法として利用することができ、特に、赤外線検出素子の温度感度を向上させる技術として産業上の利用可能性を有する。

# 請求の範囲

- 1. 感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器の製造方法であって、
- 5 基板上に電極を所定の形状に形成する電極形成ステップと、 前記電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップと を含むことを特徴とする赤外線検出器の製造方法。
- 2. 温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素 10 子を含む赤外線検出器の製造方法であって、

半導体基板上に電極を形成する電極形成ステップと、

前記電極上に薄膜を形成する薄膜形成ステップと、

前記薄膜の一部を除去して前記電極を露出させる薄膜除去ステップと、

露出された電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップと

- 15 を含むこと を特徴とする赤外線検出器の製造方法。
  - 3. 前記成長ステップは、気相成長法によって感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させる

ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。

- 4. 前記気相成長法は、有機金属化学気相堆積法であることを特徴とする第3の請求の範囲に記載の製造方法。
- 5. 前記成長ステップは、

20

・25 前記感熱抵抗体の材料をガス化して原料ガスとするガス化ステップと、

前記原料ガスをイオンクラスター化するイオンクラスター化ステップと、

前記電極を所定の電位として電界を発生させ、前記イオンクラスター化した原料 ガスを前記電極上に捕集する捕集ステップと、

前記電極を所定の温度に加熱して、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記

電極上に凝集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含むことを特徴とする第3の請求の範囲に記載の製造方法。

- 6. 前記成長ステップは、液相成長法によって感熱抵抗体を選択的に成長させる 5 ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
  - 7. 前記液相成長法は、電気泳動法であることを特徴とする第6の請求の範囲に記載の製造方法。
- 10 8. 前記成長ステップは、

前記感熱抵抗体の材料をコロイド粒子とするコロイド化ステップと、

前記コロイド粒子の懸濁液を生成する懸濁液生成ステップと、

前記半導体基板を前記懸濁液に浸漬した状態で、前記電極に所定の電圧を印加して電界を発生させる電界発生ステップと、

15 前記コロイド粒子を前記電界の作用により前記電極上に凝集させて、感熱抵抗体 を成長させる凝集ステップと

を含むことを特徴とする第6の請求の範囲に記載の製造方法。

- 9. 前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感熱抵抗 20 体の結晶格子定数と略同一である ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
  - **しして竹以しりのガェ人はおらい明小い耙川に旧帆い衣但ハ仏o**
  - 10. 前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有する金属酸化物が添加されてなる材料である
    - ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
    - 11. 前記薄膜は絶縁膜である

25

ことを特徴とする第2の請求の範囲に記載の製造方法。

- 12. 前記感熱抵抗体は単結晶である
- ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
- 5 13 温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗 素子を含む赤外線検出器であって、

半導体基板上に電極を所定の形状に形成する電極形成ステップと、

前記電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップとを含む製造方法によって製造される

- 10 ことを特徴とする赤外線検出器。
  - 14. 温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器であって、

半導体基板上に電極を形成する電極形成ステップと、

15 前記電極上に薄膜を形成する薄膜形成ステップと、

前記薄膜の一部を除去して前記電極を露出させる薄膜除去ステップと、

前記電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップとを含む製造方法によって製造される

ことを特徴とする赤外線検出器。

20

- 15. 前記成長ステップは、気相成長法によって感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させる
- ことを特徴とする第13又は第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
- · 25 16. 前記気相成長法は、有機金属化学気相堆積法である ことを特徴とする第15の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
  - 17. 前記成長ステップは、

前記感熱抵抗体の材料をガス化して原料ガスとするガス化ステップと、

前記原料ガスをイオンクラスター化するイオンクラスター化ステップと、

前記電極を所定の電位として電界を発生させ、前記イオンクラスター化した原料 ガスを前記電極上に捕集する捕集ステップと、

前記電極を所定の温度に加熱して、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記 電極上に凝集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含む ことを特徴とする第15の請求の範囲に記載の赤外線検出器。

- 18. 前記成長ステップは、液相成長法によって感熱抵抗体を選択的に成長させる
- 10 ことを特徴とする第13又は第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
  - 19. 前記液相成長法は、電気泳動法であることを特徴とする第18の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
- 15 20. 前記成長ステップは、

前記感熱抵抗体の材料をコロイド粒子とするコロイド化ステップと、

前記コロイド粒子の懸濁液を生成する懸濁液生成ステップと、

前記半導体基板を前記懸濁液に浸漬した状態で、前記電極に所定の電圧を印加し て電界を発生させる電界発生ステップと、

- 20 前記コロイド粒子を前記電界の作用により前記電極上に凝集させて、感熱抵抗体 を成長させる凝集ステップとを含む
  - ことを特徴とする第18の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
- 21. 前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感熱抵 525 抗体の結晶格子定数と略同一である ことを特徴とする第13又は第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
  - 22. 前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有

WO 2005/078400 PCT/JP2004/001706

する金属酸化物が添加されてなる ことを特徴とする第13又は第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。

- 23. 前記薄膜は絶縁膜である
- ・5 ことを特徴とする第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。
  - 24. 前記感熱抵抗体は単結晶である
  - ことを特徴とする第13又は第14の請求の範囲に記載の赤外線検出器。

#### 補正書の請求の範囲

[2004年8月4日(04.08.04)国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲1, 2, 6, 13, 21, 22, 及び24は補正された;出願当初の請求の範囲14-20及び 23は取り下げられた。他の請求の範囲は変更なし。(7頁)]

- 1. (変更) <u>温度に応じて抵抗が変化する</u>感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵抗素子を含む赤外線検出器の製造方法であって、
- 5 基板上に電極を所定の形状に形成する電極形成ステップと、 前記電極上に<u>選択的に</u>感熱抵抗体を成長させる成長ステップと を含むことを特徴とする赤外線検出器の製造方法。
- 2. (変更) 温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱抵 10 抗素子を含む赤外線検出器の製造方法であって、

半導体基板上に電極を形成する電極形成ステップと、

前記電極上に薄膜を形成する薄膜形成ステップと、

前記薄膜の一部を除去して前記電極を露出させる薄膜除去ステップと、

露出された電極上に感熱抵抗体を成長させる成長ステップと、

- 15 <u>前記薄膜と前記感熱抵抗体の上に導電性膜を形成するステップと</u>を含むことを特徴とする赤外線検出器の製造方法。
  - 3. 前記成長ステップは、気相成長法によって感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させる
- 20 ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
  - 4. 前記気相成長法は、有機金属化学気相堆積法であることを特徴とする第3の請求の範囲に記載の製造方法。
- 25 5. 前記成長ステップは、

前記感熱抵抗体の材料をガス化して原料ガスとするガス化ステップと、

前記原料ガスをイオンクラスター化するイオンクラスター化ステップと、

前記電極を所定の電位として電界を発生させ、前記イオンクラスター化した原料 ガスを前記電極上に捕集する捕集ステップと、 前記電極を所定の温度に加熱して、前記イオンクラスター化した原料ガスを前記

電極上に凝集させて、感熱抵抗体を成長させる凝集ステップとを含むことを特徴とする第3の請求の範囲に記載の製造方法。

6. (変更) 前記成長ステップは、液相成長法によって感熱抵抗体を<u>前記電極上に</u>選 択的に成長させる

ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。

7. 前記液相成長法は、電気泳動法である ことを特徴とする第6の請求の範囲に記載の製造方法。

10

15

5

8. 前記成長ステップは、

前記感熱抵抗体の材料をコロイド粒子とするコロイド化ステップと、

前記コロイド粒子の懸濁液を生成する懸濁液生成ステップと、

前記半導体基板を前記懸濁液に浸漬した状態で、前記電極に所定の電圧を印加して電界を発生させる電界発生ステップと、

前記コロイド粒子を前記電界の作用により前記電極上に凝集させて、感熱抵抗体 を成長させる凝集ステップと

を含むことを特徴とする第6の請求の範囲に記載の製造方法。

- 20 9. 前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感熱抵抗 体の結晶格子定数と略同一である
  - ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
- 10. 前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強 相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有 する金属酸化物が添加されてなる材料である
  - ことを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
  - 11. 前記薄膜は絶縁膜である

ことを特徴とする第2の請求の範囲に記載の製造方法。

- 12. 前記感熱抵抗体は単結晶であることを特徴とする第1又は第2の請求の範囲に記載の製造方法。
- 5 13. (変更) 温度に応じて抵抗が変化する感熱抵抗体が電極に接合されてなる感熱 抵抗素子を含む赤外線検出器であって、

半導体基板上に<u>形成された電極上に、感熱抵抗体が選択的に形成されている</u>ことを特徴とする赤外線検出器。

- 10 14. (削除)
  - 15. (削除)
  - 16. (削除)

15

17. (削除)

- 18. (削除)
- 19. (削除)
- 5 20. (削除)

21. (変更) 前記電極の前記感熱抵抗体に接する面方向の結晶格子定数が、前記感 熱抵抗体の結晶格子定数と略同一である

ことを特徴とする第13の請求の範囲に記載の赤外線検出器。

22(変更)前記感熱抵抗体の材料は、一般式 $Pr_xCa_{1-x}MnO_3$ にて表わされる強相関電子系材料に、アルカリ土類金属や希土類金属を含むペロブスカイト構造を有

する金属酸化物が添加されてなる ことを特徴とする<u>第13の</u>請求の範囲に記載の赤外線検出器。

23. (削除)

5

24. (変更) 前記感熱抵抗体は単結晶である ことを特徴とする<u>第13の</u>請求の範囲に記載の赤外線検出器。

# 19条に基づく補正の説明

今回の補正の根拠について説明いたします。

補正後の請求の範囲1に関する部分について、感熱抵抗体が、「<u>温度に応じて抵抗が変化する</u>」点につきましては、出願当初明細書の第3頁第10行目から第11行目に、「<u>選択的に</u>感熱抵抗体を成長させる」点につきましては、出願当初明細書の第3頁第6行目から第7行目に、感熱抵抗体を前記電極上に選択的に成長させるとの記載があり、この点を考慮して発明の範囲を減縮するものです。

請求の範囲2について、「<u>前記薄膜と前記感熱抵抗体の上に導電性膜を</u>形成する」点につきましては、出願当初明細書の第12頁第13行目から第17行目に、薄膜32と感熱抵抗体34との表面上に、導電性膜35を 形成するとの記載があります。

請求の範囲6について、「感熱抵抗体を<u>前記電極上に</u>選択的に成長させる」点につきましては、出願当初明細書の第6頁第1行目から第8行目に、コロイド粒子とした感熱抵抗体材料を電極上に凝集させるとの記載があります。

請求の範囲13について、「半導体基板上に<u>形成された電極上に、感熱抵抗体が選択的に形成されている</u>」点につきましては、出願当初明細書の第10頁第11行目から第15行目に、感熱抵抗体101が電極102上に選択的に形成されるとの記載があります。また、第12頁第29行目から第13頁の第1行目及び第13頁第21行目から第25行目にも同様の記載があります。

請求の範囲21、22及び24につきましては、請求の範囲14の削除 に伴って、従属先を請求の範囲13のみとしました。

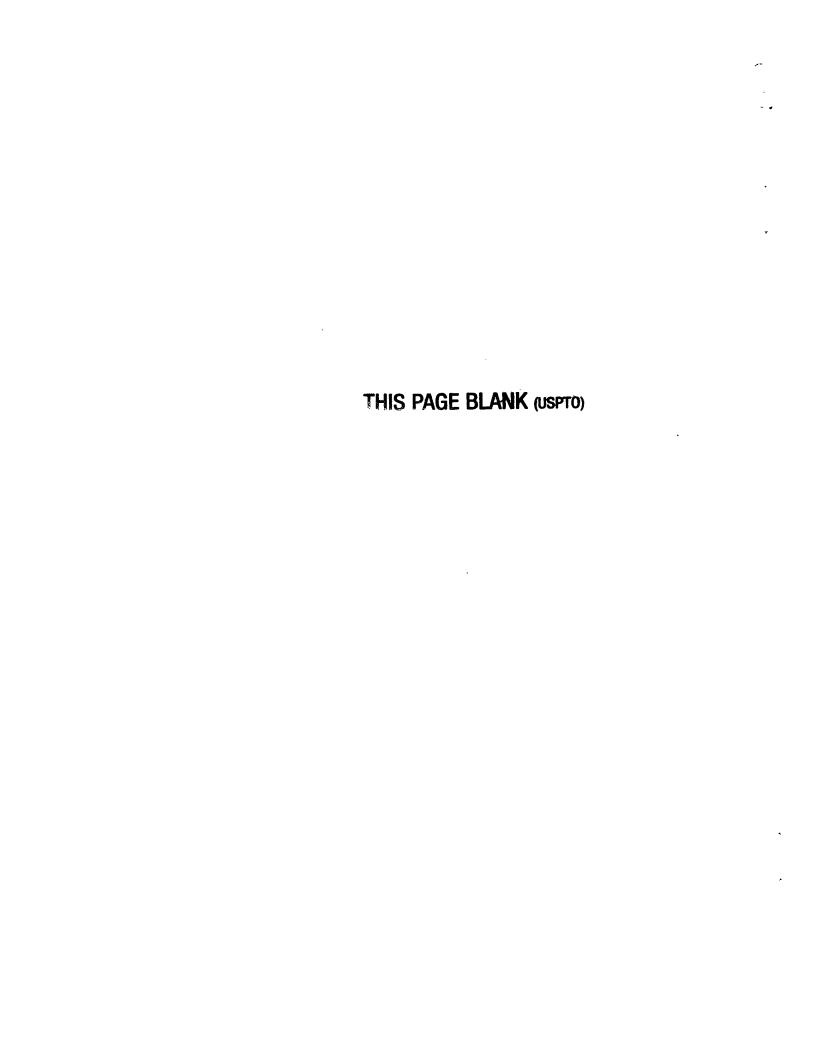
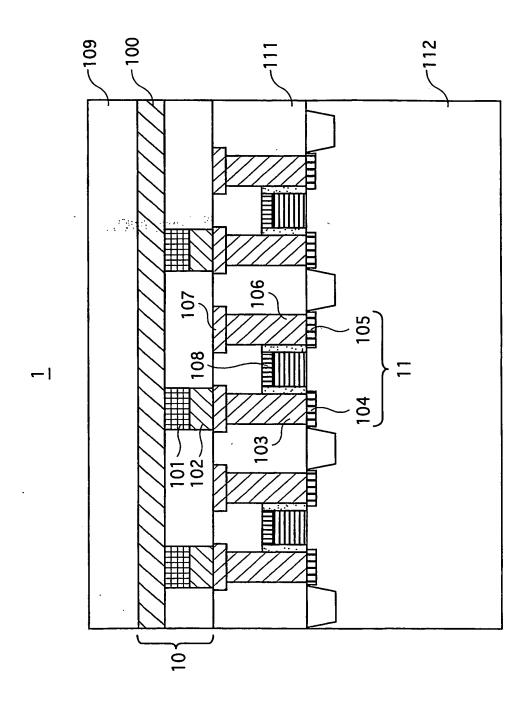


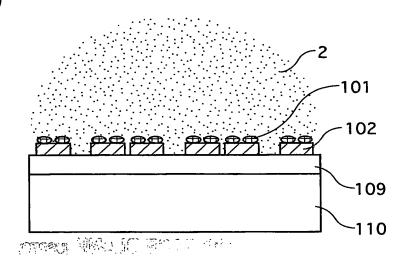
図1

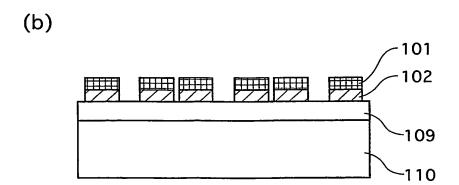


THE PAGE BLANK (USPTO)

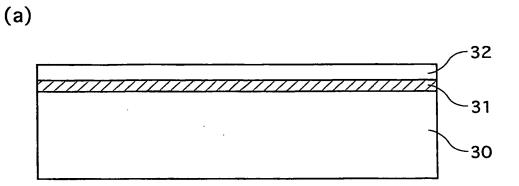
図2

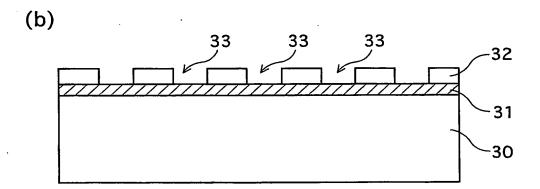
(a)

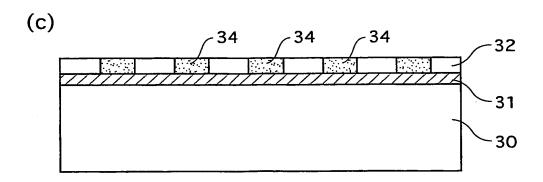




THIS PAGE BLANK (USPTO)



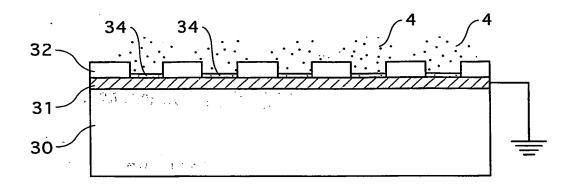




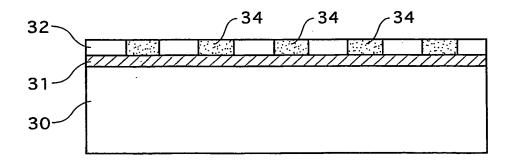
THIS PAGE BLANK (USPTO)

図4

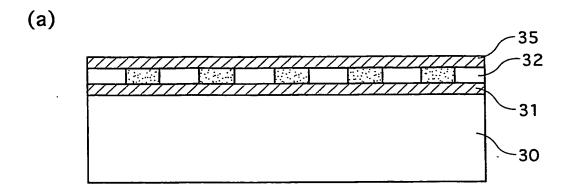
(a)

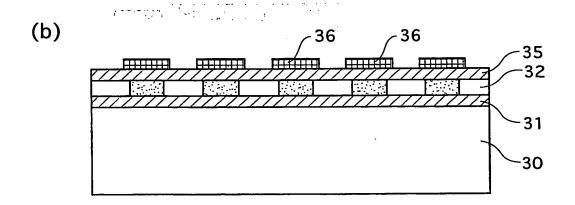


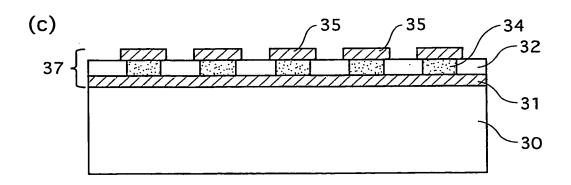
(b)

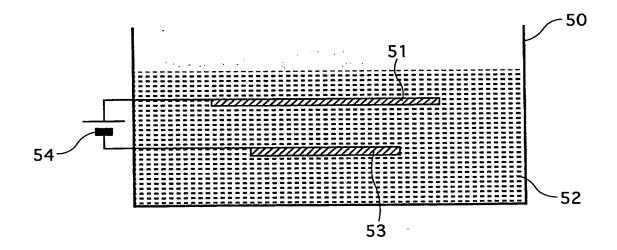


THIS PAGE BLANK (USPTO)



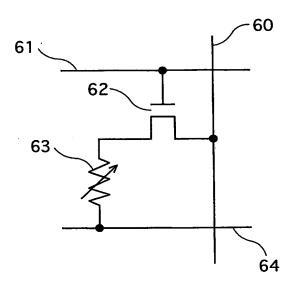






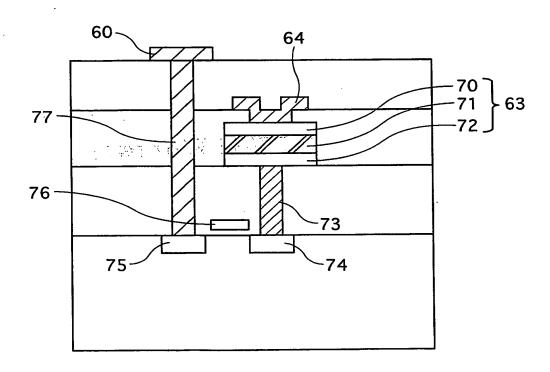
# **PRIOR ART**

<u>6</u>



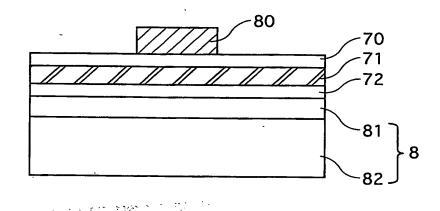
### **PRIOR ART**

<u>6</u>

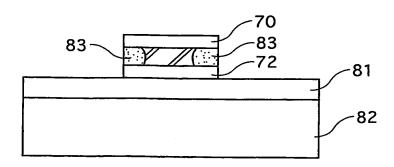


## **PRIOR ART**

(a)



(b)



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001706 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> G01J1/02, H01C7/04, H01L35/34 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01J1/02, G01J1/42, G01J5/02, G01J5/20-5/26, G01K7/22-7/24, H01C7/02-7/22, H01L27/14, H01L31/00-31/02, H01L31/08, H01L35/34, H01L37/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 1971-2004 Jitsuvo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category\* JP 9-199306 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 1,3,13-20,23 X 2,4,6-12,21, 31 July, 1997 (31.07.97), Y 22,24 Full text; Figs. 1 to 12. 5 Α (Family: none) .2,11 (Lucas Industries public Y JP 1-315101 A limited company), 20 December, 1989 (20.12.89), Full text; Figs. 1 to 2d & US 4908599 A & EP 0240206 A2 4,9,21 JP 2003-279409 A (Toshiba Corp.), Y 02 October, 2003 (02.10.03), A Full text; Figs. 1 to 17 (Family: none) J See patent family annex. Further documents are listed in the continuation of Box C. later document published after the international filing date or priority Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered date and not in conflict with the application but cited to understand "A" the principle or theory underlying the invention to be of particular relevance document of particular relevance; the claimed invention cannot be earlier application or patent but published on or after the international considered novel or cannot be considered to involve an inventive filing date step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other document of particular relevance; the claimed invention cannot be special reason (as specified) considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" being obvious to a person skilled in the art "P" document published prior to the international filing date but later than document member of the same patent family the priority date claimed Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 08 June, 2004 (08.06.04) 17 May, 2004 (17.05.04) Authorized officer Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office

Telephone No.

Facsimile No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/001706

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-231926 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 07 September, 1993 (07.09.93), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	5
Y	JP 1-143923 A (SAVIN CORP.), 06 June, 1989 (06.06.89), Full text; Figs. 1 to 6 & EP 0313699 A1	6 <b>-8</b>
Y	JP 2002-284529 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; Figs. 1 to 2 & US 2002/0139776 A1	10,12,22,24
	·	

日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915

東京都千代田区貿が関三丁目4番3号

平田 佳規

電話番号 03-3581-1101 内線 3290

	国際調査報告	1/ 11 2004/ 002/ 0
C (続き) .	関連すると認められる文献	
引用文献の		関連する 所の表示 請求の範囲の番号
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇	771073271
Y	JP 1-315101 A (ルーカス・インダスト パブリック・リミテッド・コンパニー) 1989. 12. 20, 全文,第1-2。図 & US 4908599 A & EP 0240206 A2	リーズ・ 2,11
Y	JP 2003-279409 A (株式会社東芝) 2003.10.02, 全文,第1-17図	4, 9, 21
A	(ファミリーなし)	5
A	JP 5-231926 A (松下電工株式会社) 1993.09.07, 全文,第1-2図 (ファミリーなし)	5
Y	JP 1-143923 A (セイヴイン、 コーパレイシヤン) 1989.06.06, 全文,第1-6図 & EP 0313699 A1	6-8
Y	JP 2002-284529 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002.10.03, 全文,第1-2図 & US 2002/0139776 A1	10, 12, 22, 24
·		